

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-109825

(43)Date of publication of application : 08.07.1982

(51)Int.Cl.

C08G 63/12
C08G 63/52
// C08F299/04

(21)Application number : 55-187193

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 26.12.1980

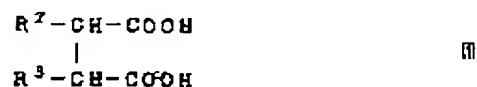
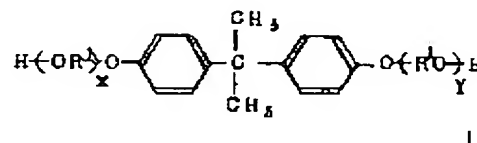
(72)Inventor : YASUDA SHINICHIRO
MORIMOTO HIDETSUGU
SONOBE JUNJI

(54) PREPARATION OF NOVEL POLYESTER RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled resin having high toughness and excellent abrasion resistance and flexibility, by the polycondensation of a diol having an etherified diphenol as the skeleton with an acid component containing a specific dibasic carboxylic acid (anhydride) and trimellitic acid (anhydride).

CONSTITUTION: The objective resin is prepared by the polycondensation of (A) a diol of formula I (R¹ is 2W4C alkylene; X and Y are positive integers; the average of X+Y is 2W16), e.g. polyoxypropylene (2,2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane with (B) an acid component consisting of (i) 1W50mol% dibasic carboxylic acid (anhydride) of formula II or formula III (R² and R³ are 4W20C hydrocarbon group) such as n-dodecenyl succinate, (ii) pref. 20W30mol% trimellitic acid (anhydride) and (iii) the residual part of phthalic acid, etc. The polycondensation is carried out, e.g. at 180W250° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-109825

⑪ Int. Cl.³
C 08 G 63/12
63/52
// C 08 F 299/04

識別記号

庁内整理番号
7919-4 J
7919-4 J
8118-4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 新規ポリエステル樹脂の製造方法

⑮ 特 願 昭55-187193
⑯ 出 願 昭55(1980)12月26日
⑰ 発 明 者 安田晋一郎
和歌山市弘西674-16
⑱ 発 明 者 森本英嗣

和歌山県海草郡下津町市坪161

⑲ 発 明 者 園部淳司
和歌山市園部492
⑳ 出 願 人 花王石鹼株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁
目1番地
㉑ 代 理 人 弁理士 古谷馨

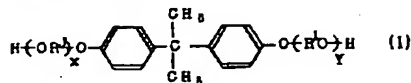
明 細 書

1 発明の名称

新規ポリエステル樹脂の製造方法

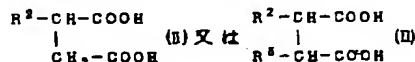
2 特許請求の範囲

1 (i) 下記一般式



(式中 R^1 は炭素数 2 乃至 4 のアルキレン基であり、 x 、 y は正の整数であり、その和の平均値は 2 乃至 16 である。) で示されるジオール成分と、

(ii) 2 価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれた酸成分とを配合混合せしめてポリエステル樹脂を製造する方法において、当該酸成分 (iii) が、下記一般式



(式中 R^2 、 R^3 は炭素数 4 乃至 20 の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。) で示される 2 価カルボン酸もしくはその無水物

を 1 乃至 50 モル%、トリメリット酸もしくはその無水物を 10 乃至 50 モル% 含有することを特徴とする新規ポリエステル樹脂の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は強度で耐水性に優れ、かつ柔軟性のある新規ポリエステル樹脂の製造方法に関するものである。

従来ポリエステル樹脂を製造する方法として、ジカルボン酸とエーテル化ジフェノールを骨格にもつジオールとを反応させて線状ポリエステルを製造する方法、この二成分の他に第三成分としてエーテル化ポリヒドロキシ化合物を使用し非線状ポリエステルを製造する方法、第三成分として 3 塩基酸以上の多価カルボン酸を使用し非線状ポリエステルを製造する方法が知られている。

これらの方法で製造されたポリエステル樹脂はある程度良好な性能を有する。しかし、線状ポリエステル樹脂の場合には不飽和モノマーに対

して良好な溶解性を示すが強度性、耐屈曲性に欠ける為、硬化ポリエステルとしての性能は全く不十分である。又、電子写真に使用するトナー用のバインダーとして使用する事はできるが、定着方式にヒートローラーを使用する高速コピーにはオフセット現象が発生し使用できない。

一方、非環状ポリエステルでは、第三成分としてエーテル化ポリヒドロキシ化合物を使用したポリエステル樹脂の場合、ある程度不飽和モノマーに対する溶解性は保持したまま強度性、耐屈曲性が改良されるが、ガラス転移点が高くなる為、特に粉体で使用する場合固化する危険性が高く、硝子磁器マフットのバインダー、電子写真のトナー用バインダーには使用し難いという欠点がある。

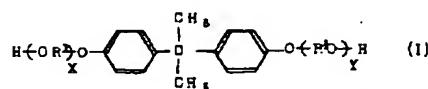
又、3塩基酸以上の多価カルボン酸を第三成分として使用する場合、使用量が少ないと効果は弱く、使用量を均やすと効果はあるが、逆に硬くもろくなり、かつ高い軟化点をもつ樹脂となるばかりでなく、不飽和モノマーに不溶とな

り硬化ポリエステルに使用できない。又、製造上も製造中反応で固化する恐れがあり危険である。

かかる状況であるので、強度で耐屈曲性に優れ、柔軟性があり、かつ、比較的高いガラス転移点と適当な軟化点を持つのみでなく、不飽和モノマーに溶解するポリエステル樹脂の出現が望まれていた。

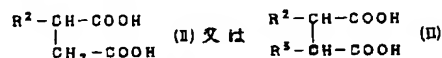
本発明者らはこの点について鋭意研究の結果本発明に到達した。

即ち、本発明は(1)下記の一様式



(式中 R^1 は炭素数2乃至4のアルキレン基であり、 X , Y は正の整数であり、その和の平均値は2乃至16である。)で示されるジオール成分と、(2)2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれた酸成分とを組合せしめてポリエ

ステル樹脂を製造する方法において、当該酸成分(2)が、下記一般式



(式中 R^2 , R^3 は炭素数4乃至20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。)で示される2価カルボン酸もしくはその無水物を1乃至50モル%、トリメリット酸もしくはその無水物を10乃至30モル%含有することを特徴とする新規ポリエステル樹脂の製造方法にかゝるものである。

本発明において、トリメリット酸またはその無水物の使用量が多くなるに従つて、得られる樹脂のガラス転移点は上昇し、耐屈曲性が向上するが、反面硬くなるという傾向がある。また前記一般式(2)又は(3)で示される化合物もしくはその無水物の使用量が多くなるに従つて、得られる樹脂の耐屈曲性、耐屈曲性、溶剤溶解性は向上するが、反面、ガラス転移点が低下し、樹脂粉体が固化し易いという傾向がある。このため、

トリメリット酸またはその無水物を酸成分(2)中の10~50モル%、好ましくは20~30モル%使用し、前記一般式(1)又は(2)で示される化合物もしくはその無水物を酸成分(2)中の1~50モル%使用することによつて、バランスのとれたポリエステル樹脂を製造することができる。

酸成分(2)の残余の化合物としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸およびそれらの無水物、およびそれらの低級アルキルエステルなどの通常のポリエステル樹脂の製造に使用される化合物が使用できる。

本発明によつて製造されるポリエステル樹脂の用途は、①粉末状として使用する用途と、②有機溶剤に溶解して溶液として使用する用途と、③不飽和モノマーに溶解した溶液として使用する用途とに大別されるが、③の用途に用いる際には上記の化合物としては不飽和ジカルボン酸である、フマル酸、マレイン酸を使用する必要があるが、①、②の用途に用いる際には特に限

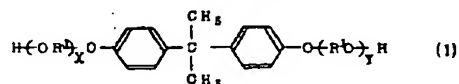
定はない。

本発明により製造されるポリエステル樹脂の軟化点は環球式で測定して80~150℃であることが好ましく、更に好ましくは100~140℃である。

本発明で得られる樹脂は粉末状にしてガラス繊維マツトのバインダー、電子写真用トナーのバインダーなどとして使用され、有機溶剤に溶解した溶液の形で光導電性物質の基材とのバインダーなどとして有効に使用される。

上記したように組成成分の一成分として不飽和ジカルボン酸またはその無水物を使用した場合には、上記の用途の外に、不飽和モノマー、例えばステレン、ビニルトルエン、クロロステレン、ジアリルフタレートなどに溶解し、所望の硬化性ポリエステル樹脂として使用される。

本発明に使用される一般式



げられる。

本発明に於て使用されるジオール成分に場合により更に2官能以上のポリヒドロキシ化合物を約5モル以下使用する事もできる。

かかるポリヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのエーテル化ポリヒドロキシ化合物、即ちポリオキシエチレン(10)ソルビトール、ポリオキシプロピレン(5)グリセリン、ポリオキシエチレン(4)ペンタエリスリトール等が挙げられる。

本発明に於ては通常、ポリオール成分と多価カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて180℃~250℃の温度で反応させる事により製造する事ができる。この反応を促進せしめる為、通常使用されているエステル化触媒、例えば酸化亜鉛、酸化第一鉄、ジブチル錫オキシド、ジブチルジラウレート等を使用する事

特開昭57-109825(3)

(式中 R^1 , X , Y は前記のとおり)で表わされるジオールの例としては

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン,

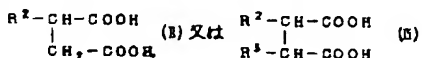
ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン,

ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン,

ポリオキシプロピレン(16)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン,

等が挙げられる。

本発明に使用される一般式



(但し、 R^2, R^3 は前記のとおり)で表わされる2価カルボン酸の例としては

n-ドデセニルこはく酸、イソ-ドデセニルこはく酸、n-ドデシルこはく酸、イソ-ドデシルこはく酸、イソ-オクチルこはく酸、n-オクチルこはく酸、n-ブチルこはく酸、等が挙

がでる。又、同様の目的の為、減圧下にて製造する事もできる。

以下に本発明の樹脂の製造例及び樹脂の使用例を示すが、本発明はこれらによつて制限されるものではない。

製造例1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700グラム、フマル酸150グラム、n-ドデセニル無水こはく酸55.4グラム、ヒドロキノン0.1グラムをガラス瓶144つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管をとりつけ、加熱マントル中で250℃に昇温せしめ、窒素気流中にて攪拌しつつ反応させた。反応により生成する水が流出しなくなった時点で酸価を測定すると1.5であった。

更に無水トリメリット酸65.4グラムを加えて約8時間反応させ、酸価が20になった時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体で

環球法による収化点は120℃であつた。

比較例1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロペン700グラム、フマル酸555グラム及びヒドロキノン0.1グラムを製造例1と同様の装置に入れ220℃に昇温し、窒素気流中で攪拌しつつ反応させた。

酸価が20になつた時反応を終了させた。

得られた樹脂は淡黄色の固体で環球法による収化点は108℃であつた。

比較例2

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロペン700グラム、ヒドロキノン0.1グラム及びフマル酸155グラムを製造例1と同様の装置に入れ220℃にて反応せしめ反応水が流出しなくなつた時、酸価を測定すると1.8であつた。

更に無水トリメリット酸を65.4グラム加え約8時間反応させ、酸価が20になつた時反応を終了させた。

ロキシフェニル)プロペン650グラム、フマル酸120グラム、及びイソドデセニル無水酸55.4グラムを製造例1と同様の装置を用い220℃にて反応せしめた。反応水が流出しなくなつた時点で酸価を測定すると1.5であつた。更に無水トリメリット酸を79グラム加え200℃にて反応せしめた。環球式収化点が120℃に達した時反応を終了せしめ放冷固化の後、粉碎し42メッシュ(目開8550μ)を通過し、かつ42メッシュを通過し150メッシュ(目開1000μ)を通過しないものが80多以上になる粉体を製造した。

比較例3

ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロペン617グラム、フマル酸252グラム及びグリセリン9グラムを製造例1と同様の装置を使用し220℃にて反応せしめ収化点が120℃に達した時反応を終了せしめた。放冷固化後粉碎せしめ42メッシュの篩をすべて通過し、かつ42メッシュを過

得られた樹脂は淡黄色の固体であり環球式収化点は125℃であつた。

使用例1

製造例1にて得られた樹脂を65重量パーセントのステレンと配合した。得られた透明なポリエステルモノマー溶液にベンゾイルペーオキシド触媒を添加し、ファイバークラスのマフトにこの溶液を被覆した。90℃約1時間でこのファイバークラスマフトを収化せしめると非屈曲性のファイバークラスラミナートが得られた。一方、比較例1により得られた樹脂を65重量パーセントのステレンと配合すると白濁溶液となり、前述と同様の方法でファイバークラスラミナートを製造すると屈曲部で白化、割れが発生した。又、比較例2により得られた樹脂を65重量パーセントのステレンと配合すると一部不溶の溶液となりファイバークラスラミナート製造には不向きであつた。

製造例2

ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒド

ロキシフェニル)プロペン650グラム、フマル酸120グラム、及びイソドデセニル無水酸55.4グラムを製造例1と同様の装置を用い220℃にて反応せしめた。反応水が流出しなくなつた時点で酸価を測定すると1.5であつた。更に無水トリメリット酸を79グラム加え200℃にて反応せしめた。環球式収化点が120℃に達した時反応を終了せしめ放冷固化の後、粉碎し42メッシュ(目開8550μ)を通過し、かつ42メッシュを通過し150メッシュ(目開1000μ)を通過しないものが80多以上になる粉体を製造した。

使用例2

製造例2により製造された樹脂微粉末をバインダーとして以下に記す方法に従つてガラス繊維マフトを製造した。

次のあいだに55mm、幅55mmのスチール板プレートをプロアーのついたマフト製造試験機に設置し、ガラスファイバーストランドを均一に上部より散布し、先ずスチール板プレートの上には一層を形成させた。次に10秒間水をスプレーし、続いてプロアーを止めてから粉末バインダーをマフト上に均一に散布した。この操作を4回くり返し4層からなるガラス繊維マフトを作り、次に200℃のオープン中に10分間入れておいた。粉末状のバインダーはガラス繊維に対し最良的な付着率が5~4重量多になる様に使用した。得られたガラス繊維マフトは2枚のスチール板プレートに直ちにはさみ取却した。冷却後取り出して厚10mm、幅25mmの

大さき切所し、島崎製作所製オートグラフ引張り試験機を用い引張り強度を測定した。

更にケーキングは次に説明する方法によりケーキング指数を算出し評価した。

図表例 2 により製造された樹脂粉末を常温で 2 日間真空乾燥し、この粉末 12 グラムを正確に秤出し 40 cc のビーカーに入れ 55℃ でかつ 40%, 70%, 100% の相対湿度雰囲気中に 2 日間放置後 200 グラムの荷重をかけ 1 週間放置した。このサンプルの荷重をはずし、できるだけくずさぬ様にビーカーから取り出し 50 mm の高さから 20 メッシュの篩の上に落し強く振とうして篩上に残った固型物の重量を測定した。この重量を W とするとケーキング指数は下式にて表わされる。

$$\text{ケーキング指数} = W \times 100 / 12$$

全く同様にして比較例 5 によつて得られた樹脂及び殆んど同様の粒径を有する市販のバインダ樹脂アトラック 565E (花王アトラス社製ポリオキシエチレン (2,2)-2,2-ビス (4-ヒドロキ

シフエニル) プロペン 49.0 g、ポリオキシエチレン (2,2)-2,2-ビス (4-ヒドロキシフエニル) プロペン 19.5 g、テレフタル酸 18.8 g、 α -ナードデシル無水とはく酸 26.8 g 及びエステル化酸としてオルソチタン酸ジイソプロピル 0.8 g を図表例 1 と同様の装置にて 250℃ にて約 5 時間反応せしめ酸価を測定すると 2.0 であつた。

更に 200℃ にて無水トリメリット酸 78.8 g を加え、約 4 時間反応せしめ、更に減圧下にて 2 時間反応し、環球式軟化点が 115℃ に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり、酸価 5.5 であつた。

図表例 5-2

図表例 5-1 と全く同様にして軟化点 120℃ の樹脂を製造した。図表例 5-1 及び 5-2 で得られた樹脂はジオキサン、メチルエチルケトン及びトルエンに可溶であつた。

比較例 4-1

ポリオキシプロピレン (2,2)-2,2-ビス (4-

特開昭 57-109825 (5)

シフエニル) プロペンとフマル酸とから製造された樹脂 15、環球式軟化点 112℃ のもの) についてもマフト引張り強度、ケーキング指数を測定した。

結果を表 1 に示す。

表 1

	マフト引 張強度 (g)	ケーキング指数		
		55℃ 40% RH	55℃ 70% RH	55℃ 100% RH
図表例 2 により得られた樹脂粉末	18.0	0	0	5
比較例 5 により得られた樹脂粉末	15.5	0	5.5	8.5
アトラック 565E	15.0	0	4.5	7.5

以上の結果から明らかに図表例 2 により得られた樹脂粉末はより強いマフト引張り強度を有し、かつ固化し口いひがわかる。

図表例 5-1

ポリオキシプロピレン (2,2)-2,2-ビス (4-

ヒドロキシフエニル) プロペン 49.0 g、ポリオキシエチレン (2,2)-2,2-ビス (4-ヒドロキシフエニル) プロペン 19.5 g、テレフタル酸 20.4.5 g 及びオルソチタン酸ジイソプロピル 0.8 g を図表例 1 と同様の装置にて 250℃ にて約 5 時間反応せしめた後更に 200℃ にて無水トリメリット酸 78.8 g を加え約 4 時間反応後、減圧下にて約 2 時間反応し環球式軟化点が 115℃ に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり、酸価は 5.4 であつた。

比較例 4-2

比較例 4-1 と軟化点が 120℃ にて反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。

比較例 4-5

比較例 4-1 と軟化点が 125℃ にて反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。

比較例 5-1

ポリオキシプロピレン (2,2)-2,2-ビス (4-ヒドロキシフエニル) プロペン 49.0 g、ポリ

オキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン19.5g、テレフタル酸9.7g及びオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを加え製造例1と同様に装置にて250℃の温度で約5時間反応せしめた後酸価を測定すると1.8であつた。更に200℃にて無水トリメリット酸15.6gを加え約5時間反応せしめ酸化点が120℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり試みたすべての溶剤に対し一部不溶であり反応装置洗浄が非常に困難であつた。

比較例5-2

比較例5-1と酸化点が125℃で反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。得られた淡黄色の樹脂は試みたすべての溶剤に対し不溶物が多く反応装置の洗浄が非常に困難であつた。

又、比較例5-1、比較例5-2とも反応後期の重合速度が著しく速く反応装置内での固化の危険性が非常に高かつた。

使用例5

製造例5-1にて得られた樹脂9.5部とカーボンブラック5部をボールミルにて混合後、ロールを用いて混練し冷却固化した後ハンマーミルにて粗粉砕後ジェットミルにて微粉砕し、平均粒径約1.5ミクロンの粉体を得た。

同様の操作により製造例5-2、比較例4-1～5-2で得られた樹脂をカーボンと混練りし同一粒径の微粉末を得た。

上述の如く得られた黒色微粉末各5gを150メッシュ～200メッシュの鉄粉9.5gと混合し塩子写真用現像剤を得た。これらの現像剤を磁気ブラシ法によつて現像し画役の良不良及びオフセット現象発生の有無を比較した。結果を表2に示す。

表 2

	固 役	良		不良		不良	
		なし	あり	なし	あり	なし	あり
固 役	固 役	固 役	固 役	固 役	固 役	固 役	固 役
製造例5-1により得られた樹脂	なし	なし	あり	なし	あり	なし	あり
比較例5-2	なし	なし	あり	なし	あり	なし	あり
比較例4-1	なし	なし	あり	なし	あり	なし	あり
比較例4-2	なし	なし	あり	なし	あり	なし	あり
比較例4-3	なし	なし	あり	なし	あり	なし	あり
比較例5-1	なし	なし	あり	なし	あり	なし	あり
比較例5-2	なし	なし	あり	なし	あり	なし	あり

以上の如く製造例5-1及び5-2により得られた樹脂を使用した場合、より低い温度の樹脂でもオフセット現象が発生せず画像も良好であつた。

これに対し、比較例4-1～4-5の樹脂の場合かなり高い酸化点を持つ樹脂でなくてはオフセット現象が発生し、かつ高い酸化点の樹脂を使用した場合定着が不良となる。

又、比較例5-1及び5-2の場合も同様であり、更にこのタイプの樹脂は前述の如く製造が本発明の樹脂に比較して困難である。

出願人代理人 古 谷 〇